

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001207102 A**

(43) Date of publication of application: **31.07.01**

(51) Int. Cl

C09D 11/18

(21) Application number: **2000020373**

(71) Applicant: **PENTEL CORP**

(22) Date of filing: **28.01.00**

(72) Inventor: **ITABASHI AKIKO
IWATA MASAHIRO**

(54) OIL-BASED INK COMPOSITION FOR BALL-POINT PEN

intermittent ink, splitting of handwriting line and thinning of handwriting in continuous handwriting as much as possible.

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an oil-based ink composition for a ball-point pen capable of suppressing discharge defect of the ink as much as possible while imparting a thick handwriting density, suppressing handwriting defect such as blurring, dropping of

SOLUTION: This oil-based ink composition for a ball-point pen includes polyvinyl butyral and dipropylene glycol mono n-butyl ether and/or tripropylene glycol mono n-butyl ether.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開2001-207102

(P2001-207102A)

(43)公開日 平成13年7月31日 (2001.7.31)

(51)Int.Cl.⁷

C 0 9 D 11/18

識別記号

F I

C 0 9 D 11/18

テーマコード⁸(参考)

4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全6頁)

(21)出願番号 特願2000-20373(P2000-20373)

(22)出願日 平成12年1月28日 (2000.1.28)

(71)出願人 000005511

べんてる株式会社

東京都中央区日本橋小網町7番2号

(72)発明者 板橋 明子

埼玉県草加市吉町4-1-8 べんてる株式会社草加工場内

(72)発明者 岩田 正弘

埼玉県草加市吉町4-1-8 べんてる株式会社草加工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ボールペン用油性インキ組成物

(57)【要約】

【課題】 筆跡濃度が濃いものとしながら、インキが吐出不良を極力抑制し得、筆跡かすれ、線飛びインキのボタ落ち、筆跡の線割れ、連続筆記中に筆跡が薄くなるという筆跡の不良を極力抑制したボールペン用油性インキ組成物を提供する。

【解決手段】 ポリビニルブチラールとジプロピレングリコールモノノルマルブチルエーテル及び/又はトリプロピレングリコールモノノルマルブチルエーテルを使用したボールペン用油性インキ組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも顔料、グリコールエーテル、ポリビニルブチラール樹脂よりなるボールペン用油性インキ組成物において、前記グリコールエーテルがジプロピレングリコールモノノルマルブチルエーテル及び／又はトリプロピレングリコールモノノルマルブチルエーテルであることを特徴とするボールペン用油性インキ組成物。

【請求項2】 前記グリコールエーテルが、ジプロピレングリコールモノノルマルブチルエーテル及び／又はトリプロピレングリコールモノノルマルブチルエーテルと、芳香族グリコールエーテルとの混合物であることを特徴とする請求項1記載のボールペン用油性インキ組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、筆記部材として超硬などの金属製ボールを回転自在に抱持するステンレス製などのボールホルダーとからなる金属製のボールペンチップを使用した、少なくとも顔料、グリコールエーテル、ポリビニルブチラール樹脂よりなるボールペン用油性インキ組成物に関するものである。更に詳しく言えば顔料を高濃度でも微細かつ安定で流動性のあるインキとして分散でき、ペン先のボール受け座の摩耗やキズによるによるかすれ、線飛びやインキ吐出の低下を抑制し、耐候性に優れたボールペン用顔料油性インキ組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、ボールペン用の油性インキ組成物としては、油溶性染料と油溶性樹脂及び有機溶剤等を含有してなるものが広く実用に供されている。このボールペン用油性インキ組成物は、粘度が高いため、中綿などのインキ吸収体が必要なく、透明な中空パイプを用いた構造を使用することでインキ残量の確認が容易であり、また、沸点の高い溶剤を使用することによりペン先耐乾燥性が良くキャップをせずに長期間放置していくてもカスレなく書き出せ、溶剤の紙への浸透が早いため筆記後すぐに筆跡をこするなどしても手や紙を汚し難いといった種々の特徴を持っている。

【0003】 しかし、このようなインキ組成物では、着色剤が染料であることにより、必然的に筆跡の耐候性、耐薬品性が劣り長期保存を前提とする書類等の筆記には筆跡の色の消失等の問題を起こすといった欠点があった。このような問題を解決するために着色剤を顔料としたボールペン用のインキ組成物も種々知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 染料インキでは染料を20～40重量%配合し十分な筆跡濃度を持たせているが、着色剤を顔料にしたことにより濃度を上げるために顔料配合量を増やすとインキの流動性がなくなりペン先

から吐出しなくなるため顔料配合量は10重量%以下程度が多く、染料に比べて筆跡濃度が薄いものしかない。

【0005】 又、インキ中に微量でも分散不良の顔料の粗大粒子があつたり、経時に顔料が凝集したりすると、ペン先が詰まりインキが吐出しなくなったり、ボールホルダーのボール受座が粗大粒子により傷つきボールが均一に回転しなくなり筆記感が悪くなったり、筆跡かすれ、線飛びが発生する、また受座が急激に摩耗し、ボールがインキ通路を塞いで、ボールホルダー内へ被筆記面の間でのインキの移動が円滑に行われなくなり、インキのボタ落ちや筆跡の線割れ等が生じたり、ボール先端へのインキの吐出が筆記と共に減少して筆跡が薄くなるという問題点があった。

【0006】 本発明の目的は、ボールペン用の油性インキ組成物の、筆跡堅牢性の高い顔料を微細かつ長期的に安定に分散させインキ流動性の低下による吐出不良という問題点を解決することであり、かつ粗大粒子によるボール受け座のキズや摩耗による筆記不能や筆跡不良がなく高い筆跡濃度を併せ持ったボールペン用油性インキ組成物を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 即ち、本発明は、少なくとも顔料、グリコールエーテル、ポリビニルブチラール樹脂よりなるボールペン用油性インキ組成物において、前記グリコールエーテルがジプロピレングリコールモノノルマルブチルエーテル及び／又はトリプロピレングリコールモノノルマルブチルエーテルであることを特徴とするボールペン用油性インキ組成物を要旨とする。

【0008】 以下、更に詳述する。本発明において、インキの溶剤でありかつ流動性保持剤としてジプロピレングリコールモノノルマルブチルエーテル及び／又はトリプロピレングリコールモノノルマルブチルエーテルが使用できる。グリコールエーテルは溶剤として使用した場合、紙への浸透が良く平滑紙やコート紙など一般紙に比べてインキの乾燥性が悪い表面を持つ紙に筆記しても筆跡の乾燥性が良く手や衣服を汚さないという特徴を持っているが、特に、ジプロピレングリコールモノノルマルブチルエーテル及びトリプロピレングリコールモノノルマルブチルエーテルは、顔料を高濃度に配合しても流動

性の良いインキとなり長期にわたって顔料を安定に分散させ流動性を保持することができるという特徴を持っている。尚、ジプロピレングリコールモノノルマルブチルエーテル及び／又はトリプロピレングリコールモノノルマルブチルエーテルの使用量はボールペン用油性インキ組成物全量に対して20～90重量%が好ましい。

【0009】 また、経時の溶剤蒸発やペン先乾燥の防止の為に従来公知のボールペン用有機溶剤を併用することもできる。例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコール

モノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノノルマルブチルエーテル、プロピレングリコールモノノルマルブピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノノルマルブピルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、等のグリコールエーテル系溶剤、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、ポリエチレングリコール等のグリコール系溶剤、酢酸エチル、酢酸-n-ブロピル、酢酸イソブロピル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸-n-アミル、酢酸-2-エチルヘキシル、イソ酪酸イソブチル、乳酸エチル、乳酸-n-ブチル等のエステル系溶剤、ベンジルアルコール、α-メチルベンジルアルコール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、イソドデシルアルコール、イソトリデシルアルコール等のアルコール系溶剤等が使用可能であるが、特に、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、トリエチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル、ジプロピレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、ジエチレングリコールモノベンジルエーテル等の芳香族グリコールエーテルを、上記ジプロピレングリコールモノノルマルブチルエーテル及び/又はトリプロピレングリコールモノノルマルブチルエーテルに併用することが好ましい。顔料濃度を高くしたり、分散性を上げるためにポリビニルブチラールを多く添加するとボールペンの中空パイプ内壁にインキが付着しインキ残量が確認できなくなる問題が発生するがこのインキ付着は併用溶剤として芳香族系のグリコールエーテルを使用することによって解決できるからである。このインキ付着防止、ベン先乾燥防止の点を考慮すると、上記の中でもエチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテルが特に好ましく使用できる。この場合顔料の分散時はジプロピレングリコールモノノルマルブチルエーテル及び/又はトリプロピレングリコールモノノルマルブチルエーテルを主溶剤として顔料ベースを作成し、併用溶剤は分散時には上記の溶剂量を越えずにインキを作成するか、又は顔料分散はジプロピレングリコールモノノルマルブチルエーテル及び/又はトリプロピレングリコールモノノルマルブチルエーテルのみで行い、併用溶剤はこのインキ

ベースの希釈用として使用することが望ましい。顔料分散時に併用溶剤の方が多く配合されているとインキの流動性が経時に失われることがある。

【0010】顔料は公知の各種顔料が使用可能であり、具体例としてはアゾ系顔料、縮合ポリアゾ顔料、フタロシアン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、イソインドリン系顔料、アントラキノン系顔料、ジオキサジン系顔料、インジゴ系顔料、チオインジゴ系顔料、キノフタロン系顔料、ペリノン、ペリレン系顔料等の有機顔料や、酸化鉄、カーボンブラック、酸化チタン、カドミウムレッド、クロムイエロー、カドミウムイエロー、群青、紺青等の無機顔料及び蛍光顔料、樹脂粒子を染料で着色した顔料で使用樹脂粒子がインキ溶剤に溶解しないものが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上組合せ調色して用いてもよい。これらの着色剤の使用量は全インキ組成物に対し1~50重量%が使用でき、十分な筆跡濃度を得るために10~30重量%が好ましい。使用量が少ないと筆跡が薄くなり、多くなるとインキ組成物の粘度が高くなり筆跡ムラが出ることがある。

【0011】ポリビニルブチラール樹脂は顔料の分散剤、安定化剤として使用する。ポリビニルブチラール樹脂は顔料の分散性に優れ顔料を溶剤中に速やかに微細に分散でき、また顔料に吸着された樹脂は経時的な顔料の沈降を防止するとともにボール受座と顔料が直接接触することを妨げ、滑らかな筆記感を与え受座のキズや摩耗を防止できる。樹脂の使用量は顔料に対して10~20重量%、好ましくは20~100重量%である。使用量が少ないと顔料が安定に分散しなかつたり受座の摩耗が起こったりする、多くなるとインキ粘度が高くなりすぎたりインキが中空パイプ内面に付着しインキ残量が確認できなくなることがある。またポリビニルブチラール樹脂は重合度の低いタイプのものが顔料の微分散には好ましい。特にエタノール:トルエン=1:1 10%溶液での粘度が120mPa·s以下程度のものがより好ましい。尚、一般的な活性剤で顔料を分散すると筆跡に滲み、ひげ等が出たり顔料が受座に傷を付けボールが均一に回らず筆記感が悪くなる可能性がある。またインキ増粘に使用する樹脂と反応を起こし、経時的な沈降の原因となったりすることもある。

【0012】粘度調節や定着性向上、曳糸性付与のために各種の樹脂や無機系の増粘剤、レベリング性付与剤を併用することもできる。

【0013】その他必要に応じて、防錆剤、消泡剤、潤滑剤、カスレ防止剤、界面活性剤などの油性インキ組成物に慣用されている助剤を含有させてもよい。特に、受座の摩耗防止の為の潤滑剤は添加することが好ましい。

【0014】溶剂量や、顔料濃度によってロールミル、ボールミル、サンドミル、ビーズミル、ホモジナイザー等の分散混合機を適宜選択する。インキ作成は顔料を他

5
の成分と共に分散させる、粘度調節用樹脂以外の成分で分散し粘度調節用樹脂は分散後攪拌混合を行う、また顔料と溶剤の一部とブチラール樹脂で濃厚顔料インキベースを作成しこれに各種添加剤や粘度調節剤、適切な顔料濃度にするための希釈剤としての溶剤を添加し攪拌混合するなど各種の方法によってボールペン用油性インキ組成物を得ることができる。特に顔料の分散混合機としては、樹脂と顔料を加温しながら分散できるロールミル、加温をしながら循環分散できるビーズミルが好ましい。

【0015】インキ中の樹脂や添加剤の不溶解分等を除去するために分散したインキベースやインキを遠心機や濾過機で処理することもできる。

【0016】

【作用】本発明のボールペン用油性インキ組成は、分散樹脂であるポリビニルブチラールがアセチル基、ブチラ*

(実施例1)

カーボンブラック#1000 (三菱化学(株)製)	15.0部
デンカブチラール#3000-1 (電気化学工業(株)製)	10.0部
トリプロピレンジコールモノノルマルブチルエーテル	63.0部
プロピレンジコールモノフェニルエーテル	10.0部
エチルセルロースN-200 (粘度調節剤、ハーキュレス社製(米国)) 2.0部	

上記エチルセルロース以外の成分をビーズミルで12時間循環分散し、エチルセルロースを加えて50℃で2時※

【0018】

(実施例2)

C. I. Pigment Blue 15:3	24.0部
デンカブチラール#2000-L	6.0部
ジプロピレンジコールモノノルマルブチルエーテル	33.0部
トリプロピレンジコールモノノルマルブチルエーテル	30.0部
レジンSK (粘度調節剤、ケトン樹脂、ヒュルス社(独国)製)	7.0部

上記のレジンSK以外の各成分をビーズミルで20時間循環分散し、レジンSKを加え50℃で4時間攪拌混合★

【0019】

(実施例3)

C. I. Pigment Red 146	21.0部
デンカブチラール#3000-K	17.0部
ジプロピレンジコールモノノルマルブチルエーテル	62.0部

上記各成分をビーズミルで20時間循環分散し赤色インキを得た。★

☆

(実施例4)

C. I. Pigment Green 7	15.0部
デンカブチラール#5000-A	5.0部
ジプロピレンジコールモノノルマルブチルエーテル	50.0部
エチレンジコールモノフェニルエーテル	29.0部
ポリビニルピロリドン K-90 (粘度調節剤、BASF社(独国)製)	1.0部

上記のエチレンジコールモノフェニルエーテルとポリビニルピロリドン以外の各成分をビーズミルで12時間循環分散してインキベースを作成し、これにエチレン

リコールモノフェニルエーテルとポリビニルピロリドンを加え50℃で4時間攪拌混合し緑色インキを得た。

【0021】

(比較例1)

カーボンブラック#1000	15.0部
---------------	-------

N P - 5 (界面活性剤: 日光ケミカルズ(株) 製)	5. 0 部
トリプロピレングリコールモノノルマルブチルエーテル	65. 0 部
ジプロピレングリコール	10. 0 部
エチルセルロースN-200	5. 0 部

ポリビニルブチラールのかわりに界面活性剤であるポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルを使用しプロピレングリコールモノフェニルエーテルのかわりにジプロ*

*ピレングリコールを使用し、実施例1に準じてインキを作成した。

【0022】

(比較例2)

C. I. Pigment Blue 15:3	24. 0 部
ソルスパース5000(ゼネカ(株) 製)	6. 0 部
ジプロピレングリコールモノノルマルブチルエーテル	33. 0 部
トリプロピレングリコールモノノルマルブチルエーテル	30. 0 部
レジンSK	7. 0 部

ポリビニルブチラールのかわりに、顔料分散用樹脂であるソルスパースを使用した以外は実施例2に準じてインキを作成した。

【0023】

(比較例3)

C. I. Pigment Red 146	21. 0 部
デンカブチラール#3000-K	17. 0 部
プロピレングリコールメチルエーテルアセテート	62. 0 部

ジプロピレングリコールモノノルマルブチルエーテルの20★た。

かわりに、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートを使用した以外は実施例3に準じてインキを作成し★

(比較例4)

C. I. Pigment Green 7	15. 0 部
デンカブチラール#5000-A	5. 0 部
エチレングリコールモノフェニルエーテル	79. 0 部
ポリビニルピロリドン K-90	1. 0 部

上記ポリビニルピロリドン以外の各成分をビーズミルで12時間循環分散し、ポリビニルピロリドンを加え50℃で4時間攪拌混合しインキを作成した。

【0025】

【発明の効果】試験サンプルの作成: 上記実施例1~4及び比較例1~4で得た各ボールペン用油性インキ組成物を市販の油性ボールペン(BK100、ぺんてる

(株) 製、ペン先は筆記部材としての超硬製ボールをステンレス製のボールホルダーで抱持したボールペンチップである)と同一の筆記具に0.3g充填し、試験サンプルとした。

【0026】筆記試験: 市販の螺旋式筆記試験機(MODEL TS-4C-20 精機工業研究所製)を用い、筆記速度7cm/sec、筆記角度70度、荷重200gでJIS P3201筆記用紙Aに600m連続筆記し、筆跡を観察した。

【0027】加熱経時試験: サンプルを50℃、恒温槽に4週間放置後。上記と同様に筆記試験を行い筆跡を観察した。

【0028】遠心沈降率測定: インキ35gを遠心機で40℃、最大遠心加速度18000Gで1時間処理し、流動しない沈殿残渣量をインキ量で割り遠心沈降率として顔料の分散性を評価した。

【0029】パイプクリア性: 筆記試験後サンプルのリフィルパイプ内のインキ付着状態を観察した。

○: インキ付着なく、外観からインキ残量が確認できる

△: 一部にインキ付着があるがインキ残量は確認できる

×: パイプ全面にインキが付着しインキ残量が確認でき

40 ない

【0030】

【表1】

筆記試験結果		50℃4週間持続 筆記試験直前	過心沈降率 (%)	インキ付着
実施例1	良好	良好	5.60	○
実施例2	良好	良好	3.90	○
実施例3	良好	良好	2.03	○
実施例4	良好	良好	2.79	○
比較例1	筆記300m以降逆 成かずれ	ペン先に沈降した顔料が詰 まり120mで筆記不能	19.5	×
比較例2	良好	顔料凝集のためインキが堆 積しペン先から吐出しない	12.5	×
比較例3	インキに流動性がな く、ペン先から吐出 しない	-	8.42	-
比較例4	良好	インキに流動性がなくペン 先から吐出しない	11.2	△

【0031】以上、詳細に説明したように本発明に係る
ボールペン用インキ組成物は、顔料を微細かつ安定に分

10 散し高い筆跡濃度とインキ流動性長期的に保持できる筆
記不能や筆跡カスレのないすぐれた効果を有している。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J039 AD07 BA04 BA13 BA23 BA31
BA35 BA36 BA37 BC13 BC17
BC39 BC60 BE01 BE12 BE22
CA07 DA02 DA08 EA15 EA16
EA17 EA19 EA28 EA41 EA44
GA27